

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/6718

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



|                   |     |
|-------------------|-----|
| REC'D 13 AUG 2004 |     |
| WIPO              | PCT |

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Best Available Copy

**Aktenzeichen:** 103 38 219.4

**Anmeldetag:** 20. August 2003

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Reinigung feinverteilter, pyrogen hergestellter Metalloxidpartikel

**IPC:** C 01 G 1/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident

Im Auftrag

*SL*

Stremm

## Reinigung feinverteilter, pyrogen hergestellter Metalloxidpartikel

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von anhaftenden Halogenidverbindungen an feinverteilten, pyrogen hergestellten Metalloxidpartikeln.

Es ist bekannt Metalloxidpartikel durch Flammenhydrolyse oder durch Flammenoxidation herzustellen. Gewöhnlich werden Metalloxidpartikel, die nach diesen Verfahren hergestellt werden, als pyrogen hergestellte Metalloxidpartikel bezeichnet. In der Regel werden als Ausgangsmaterialien hierzu Metallhalogenide, insbesondere Chloride, eingesetzt. Diese werden unter den Reaktionsbedingungen in die Metalloxide und Halogenwasserstoffsäuren, gewöhnlich Salzsäure, umgesetzt. Während der größte Teil der Halogenwasserstoffsäure als Abgas den Reaktionsprozess verläßt, bleibt ein Teil an den Metalloxidpartikeln haften bzw. ist direkt an diese gebunden. In einer Entsäuerungsstufe kann mittels Wasserdampf die anhaftende Halogenwasserstoffsäure von den Metalloxidpartikeln entfernt werden bzw. direkt an das Metalloxid gebundene Halogenatome durch OH oder OH<sub>2</sub> substituiert werden.

In DE 1150955 wird ein Verfahren beansprucht, bei dem die Entsäuerung in einem Wirbelbett bei Temperaturen von 450°C bis 800°C in Gegenwart von Wasserdampf durchgeführt wird. Dabei ist es möglich Metalloxidpartikel und Wasserdampf im Gleich- oder Gegenstrom zu führen, wobei die Gleichstromführung bevorzugt ist. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die hohen Temperaturen, die zur Entsäuerung benötigt werden.

In GB-A-1197271 wird ein Verfahren zur Reinigung feinteiliger Metalloxidpartikel beansprucht, bei dem Metalloxidpartikel und Wasserdampf bzw. Wasserdampf und Luft so im Gegenstrom durch eine Kolonne geführt werden, daß kein Wirbelbett entsteht. Die nötigen

Entsäuerungstemperaturen konnten so auf 400 bis 600°C abgesenkt werden. Es wurde jedoch festgestellt, dass auch diese Temperaturen sich noch negativ auf die Metalloxidpartikel auswirken können.

5 In EP-B-709340 wird ein Verfahren zur Reinigung eines pyrogenen Siliciumdioxidpulvers beansprucht. Bei diesem Verfahren liegen die erforderlichen Temperaturen zur  
10 Entsäuerung nur bei 250 bis 350°C. Bei dem Verfahren werden Metalloxidpartikel und Wasserdampf im Gleichstrom von unten nach oben in einer aufrechten Kolonne geführt. Die  
Geschwindigkeit liegt im Bereich zwischen 1 und 10 cm/s um ein Wirbelbett ausbilden zu können. Das gereinigte  
15 Siliciumdioxidpulver wird am Kopf der Kolonne abgezogen. Von Nachteil ist, dass das Verfahren so geführt werden muß, das ein Wirbelbett vorliegt, was mit einem erhöhten  
regeltechnischen Aufwand verbunden ist. Ferner besteht bei der Gleichstromfahrweise, bei der gereinigtes  
20 Siliciumdioxidpulver und Salzsäure am Kopf der Kolonne abgezogen werden, stets die Gefahr der Kontamination des gereinigten Siliciumpulvers mit der Salzsäure.

Aufgabe der Erfindung ist es ein Verfahren zur Entfernung von Halogenidresten auf Metalloxidpartikeln  
bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet. Insbesondere soll es ein schonendes und  
25 ökonomisches Verfahren sein.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von anhaftenden Halogenidverbindungen an feinverteilten Metalloxidpartikeln, welche durch Reaktion von  
30 halogenidhaltigen Ausgangsmaterialien durch Hydrolyse oder oxidierende Gasen entstehen, mittels Wasserdampf, wobei  
- die feinverteilten, Reste von Halogenidverbindungen enthaltene Metalloxidpartikel zusammen mit  
Reaktionsgasen im oberen Teil einer aufrecht stehenden Kolonne aufgegeben werden und durch  
35 Schwerkraft abwärts wandern,

- der Wasserdampf, gegebenenfalls gemischt mit Luft, am unteren Ende der Kolonne aufgegeben wird,
- die feinverteilten, Reste von Halogenidverbindungen enthaltene Metalloxidpartikel und Wasserdampf im Gegenstrom geführt werden,
- die von Halogenidresten befreiten Metalloxidpartikel am Boden der Kolonne abgezogen werden,
- Wasserdampf und Halogenidreste am Kopf der Kolonne abgezogen werden,

welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

- die Kolonne so beheizt wird, dass die Temperaturdifferenz  $T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}$  zwischen dem unteren und dem oberen Teil der Kolonne mindestens  $20^{\circ}\text{C}$  beträgt und in der Kolonne eine Temperatur von maximal  $500^{\circ}\text{C}$  herrscht, und
- die Metalloxidpartikel eine Verweilzeit in der Kolonne von 1 s bis 5 min haben.

Halogenidverbindungen im Sinne der Erfindung sind in der Regel Halogenwasserstoffe, vor allem Salzsäure. Weiterhin umfassen die Halogenidverbindungen auch solche, bei denen ein Halogenidatom- oder ion kovalent oder ionisch oder durch Physisorption an Metalloxidpartikel gebunden sind.

Halogenidhaltige Ausgangsverbindungen sind in der Regel die entsprechenden Metallchloride, wie Titan-tetrachlorid, Siliciumtetrachlorid oder Aluminiumchlorid. Es können aber auch metallorganische Verbindungen sein, wie Chloralkylsilane.

Unter Metalloxidpartikeln im Sinne der Erfindung sind solche zu verstehen, die durch Flammenhydrolyse oder Flammenoxidation aus halogenidhaltigen Ausgangsmaterialien erhalten werden können. Unter Metalloxidpartikeln sind auch Metalloidoxidpartikel zu verstehen. Es sind dies: Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Ceroxid, Zinkoxid, Zirkonoxid, Zinnoxid, Wismutoxid, sowie

Mischoxide der vorgenannten Verbindungen.

5 Metalloxidpartikel umfassen auch dotierte Oxidpartikel wie sie in DE-A-19650500 beschrieben sind. Unter Metalloxidpartikeln werden auch durch Flammenhydrolyse  
10 erhaltene, mit einer Hülle umgebene Metalloxidpartikel, beispielsweise mit Siliciumdioxid umhüllte Titandioxidpartikel wie in DE 10260718.4, Anmeldetag 23.12.2002 beschrieben, verstanden. Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid haben unter den vorgenannten die  
15 größte Bedeutung.

Diese Partikel liegen feinverteilt vor. Darunter ist zu verstehen, dass sie in Form von Aggregaten von Primärpartikeln vorliegen und gewöhnlich eine BET-Oberfläche zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g aufweisen.

15 Reaktionsgase sind die bei der Herstellung der Metalloxidpartikel durch Flammenoxidation oder Flammenhydrolyse entstehenden Reaktionsprodukte der eingesetzten Gase und Dämpfe. Dies können Halogenwasserstoffe, Wasserdampf, Kohlendioxid, sowie nicht  
20 umgesetzte Gase sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bevorzugt so ausgeführt werden, dass die Temperaturdifferenz  $T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}$  20°C bis 150°C beträgt, wobei 50°C bis 100°C besonders bevorzugt sein kann.

25 Die Temperatur  $T_{\text{unten}}$  wird an einer Messstelle bestimmt, welche sich 10 - 15%, bezogen auf die Gesamthöhe des Reaktors, oberhalb des unteren Endes des Reaktors befindet.

Die Temperatur  $T_{\text{oben}}$  wird an einer Messstelle bestimmt, welche sich 10 - 15%, bezogen auf die Gesamthöhe des  
30 Reaktors, unterhalb des oberen Endes des Reaktors befindet.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt so ausgeführt werden, dass die maximale Temperatur zwischen

150 und 500°C liegt. Besonders bevorzugt ist in der Regel ein Bereich zwischen 350 und 450°C.

Die Verweilzeit kann bevorzugt zwischen 5 s und 1 min und die Temperatur des in die Kolonne eintretenden  
5 Partikelstromes kann bevorzugt zwischen ca. 100°C und 250°C liegen.

Die eingebrachte Menge an Wasserdampf liegt bevorzugt zwischen 0,0025 und 0,25 kg Wasserdampf pro kg Metalloxidpartikel pro h, wobei der Bereich zwischen 0,025  
10 und 0,1 kg Wasserdampf pro kg Metalloxidpartikel pro h besonders bevorzugt ist. Bevorzugt wird eine Temperatur des Wasserdampfes zwischen 100°C und 200°C gewählt.

Falls Luft zusammen mit dem Wasserdampf in die Kolonne eingeleitet wird, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den  
15 Anteil an Luft zwischen 0,005 und 0,2 m<sup>3</sup> Luft pro kg Metalloxidpartikel pro Stunde zu wählen, wobei der Bereich zwischen 0,01 und 0,1 m<sup>3</sup> Luft pro kg Metalloxidpartikel pro Stunde besonders vorteilhaft ist.

Falls gewünscht können die Metalloxidpartikel, nachdem sie  
20 am Boden der Kolonne abgezogen wurden, durch mindestens eine weitere Kolonne geführt werden, in der die maximale Temperatur 500°C nicht übersteigt. Durch diese Maßnahme kann der Gehalt an anhaftenden Halogenidverbindungen weiter reduziert werden.

25 Dabei ist es möglich die Metalloxidpartikel und den Wasserdampf und gegebenenfalls Luft im Gleich- oder Gegenstrom zu führen.

Hierbei kann es von Vorteil sein, dass die zweite und nachfolgende Kolonnen eine Temperaturdifferenz  $T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}$   
30 zwischen dem unteren und dem oberen Teil der Kolonnen mindestens 5°C aufweisen.

Fig. 1 gibt schematisch das Verfahren wieder. Hierbei bedeuten: 1 = Eintritt der Metalloxidpartikel; 2 = Eintritt Wasserdampf und gegebenenfalls Luft; 3 = Austritt der Metalloxidpartikel; 4 = Austritt Gase

5

### Beispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß): Im oberen Teil einer aufrecht stehenden Kolonne wird ein Partikelstrom von 100 kg/h Siliciumdioxidpulver (BET-Oberfläche 200 m<sup>2</sup>/g) mit einem pH Wert von 1,6, einem Chloridgehalt von 0,1 Gew.-% und einer Eingangstemperatur von 190°C eingeleitet. Am Boden der Kolonne werden 5 kg/h Wasserdampf mit einer Temperatur von 120°C und 4,5 Nm<sup>3</sup>/h Luft eingeführt. Die Kolonne wird mittels einer innen liegenden Heizung auf eine Temperatur  $T_{oben}$  im oberen Bereich der Kolonne von 350°C und eine Temperatur  $T_{unten}$  im unteren Bereich der Kolonne von 425°C geheizt. Nach Verlassen der Kolonne weist das Siliciumdioxidpulver pH-Wert von 4,2, einen Chloridgehalt von 0,0018 Gew.-% und eine Verdickung von 3110 mPas auf.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel): analog Beispiel 1, jedoch mit einer Temperatur  $T_{unten}$  von 680°C und  $T_{oben}$  von 670°C.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel): Am Boden einer aufrecht stehenden Kolonnen werden im Gleichstrom ein Partikelstrom von 100 kg/h Siliciumdioxidpulver (BET-Oberfläche 200 m<sup>2</sup>/g, pH-Wert 1,6, Chloridgehalt von 0,1 Gew.-%, Eingangstemperatur von 190°C) und 5 kg/h Wasserdampf und 4,5 Nm<sup>3</sup>/h Luft eingeleitet. Die Kolonne wird mittels einer innen liegenden Heizung auf eine Temperatur  $T_{oben}$  im oberen Bereich der Kolonne von 350°C und eine Temperatur  $T_{unten}$  im unteren Bereich der Kolonne von 425°C geheizt. Nach Verlassen der Kolonne weist das Siliciumdioxidpulver pH-Wert von 4,0, einen Chloridgehalt von 0,09 Gew.-% und eine Verdickung von 2850 mPas auf.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß:) analog Beispiel 1, anstelle von Siliciumdioxidpulver wurde Aluminiumoxidpulver (BET-Oberfläche 99 m<sup>2</sup>/g, pH-Wert 1,7, Chloridgehalt von 0,6 Gew.-%, Eingangstemperatur von 185°C) und 6 kg/h

- 5 Wasserdampf mit einer Temperatur von 160°C und 5 Nm<sup>3</sup>/h Luft eingesetzt.

Beispiel 5(erfindungsgemäß): analog Beispiel 1, anstelle von 100 kg/h Siliciumdioxidpulver wurden 200 kg/h

- 10 Titandioxidpulver (BET-Oberfläche 46 m<sup>2</sup>/g, pH-Wert 1,7, Chloridgehalt von 0,6 Gew.-%, Eingangstemperatur von 172°C) und 12 kg/h Wasserdampf mit einer Temperatur von 180°C und 10 Nm<sup>3</sup>/h Luft eingesetzt. T<sub>unten</sub> betrug 400°C.

- 15 **Tabelle: Analytische Daten der Pulver vor/nach Reinigung**

| Bei-<br>spiel | Pulver                         | pH-Wert |      | Chloridgehalt<br>[Gew.-%] |        | Verdickung<br>[mPas] |
|---------------|--------------------------------|---------|------|---------------------------|--------|----------------------|
|               |                                | vor     | nach | vor                       | nach   | nach                 |
| 1             | SiO <sub>2</sub>               | 1,6     | 4,2  | 0,1                       | 0,0016 | 3110                 |
| 2             | SiO <sub>2</sub>               | 1,6     | 4,2  | 0,1                       | 0,0018 | 2750                 |
| 3             | SiO <sub>2</sub>               | 1,6     | 4,0  | 0,1                       | 0,04   | 2850                 |
| 4             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,7     | 4,1  | 0,6                       | 0,08   | -                    |
| 5             | TiO <sub>2</sub>               | 1,7     | 4,0  | 0,6                       | 0,004  | -                    |

Die Beispiele 1, 4 und 5 zeigen, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Halogenidanhaftngen effizient entfernt werden können.

- 20 Ein Vergleich der Beispiele 1 und 2 zeigt, dass durch die höhere Temperatur im Beispiel 2 zwar eine ebenso effiziente Reinigung von Halogenidresten möglich ist, die höhere Temperatur jedoch einen negativen Einfluß auf die



Verdickungswirkung zeigt. so zeigt das in Beispiel 1 erhaltenen Pulver eine Verdickungswirkung von 3110 mPas, das Pulver aus Beispiel 2 zeigt nur noch 2750 mPas. Beispiel 3 zeigt gegenüber dem Beispiel 1 eine schlechtere Entfernung von Halogenidresten und das Pulver weist eine niedrigere Verdickungswirkung auf.

Die Verdickungswirkung wird nach folgender Methode bestimmt: 7,5 g Siliciumdioxidpulver werden 142,5 g einer Lösung eines ungesättigten Polyesterharzes in Styrol mit einer Viskosität von 1300 +/- 100 mPas bei einer Temperatur von 22°C eingebracht und mittels eines Dissolvers bei 3000 min<sup>-1</sup> dispergiert. Geeignet als ungesättigtes Polyesterharz ist beispielsweise Ludopal® P6, BASF. 60 g dieser Dispersion werden mit weiteren 90 g des ungesättigten Polyesterharzes in Styrol versetzt und der Dispergiervorgang wird wiederholt. Als Verdickungswirkung wird der Viskositätswert in mPas der Dispersion bei 25°C, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von 2,7 s<sup>-1</sup>, bezeichnet.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Entfernung von anhaftenden Halogenidverbindungen an feinverteilten Metalloxidpartikeln, welche durch Reaktion von halogenidhaltigen Ausgangsmaterialien durch Hydrolyse oder oxidierenden Gasen entstehen, mittels Wasserdampf, wobei
- die feinverteilten, Reste von Halogenidverbindungen enthaltene Metalloxidpartikel zusammen mit Reaktionsgasen im oberen Teil einer aufrecht stehenden Kolonne aufgegeben werden und durch Schwerkraft abwärts wandern,
  - der Wasserdampf, gegebenenfalls gemischt mit Luft, am unteren Ende der Kolonne aufgegeben wird,
  - die feinverteilten, Reste von Halogenidverbindungen enthaltene Metalloxidpartikel und Wasserdampf im Gegenstrom geführt werden und
  - die von Halogenidresten befreiten Metalloxidpartikel am Boden der Kolonne abgezogen werden,
  - Wasserdampf und Halogenidreste am Kopf der Kolonne abgezogen werden,
- dadurch gekennzeichnet, dass
- die Kolonne so beheizt wird, dass die Temperaturdifferenz  $T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}$  zwischen dem unteren und dem oberen Teil der Kolonne mindestens  $20^{\circ}\text{C}$  beträgt und in der Kolonne eine Temperatur von maximal  $500^{\circ}\text{C}$  herrscht, und
  - die Metalloxidpartikel eine Verweilzeit in der Kolonne von 1 s bis 5 min haben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturdifferenz  $T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}$  20°C bis 150°C beträgt.
- 5 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die maximale Temperatur in der Kolonne zwischen 150 und 500°C liegt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit zwischen 5 s und 1 min liegt.
- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxidpartikel im Strom, der in die Kolonne eintritt, eine Temperatur zwischen ca. 100°C und 250°C aufweisen.
- 15 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die eingebrachte Menge an Wasserdampf zwischen 0,0025 und 0,25 kg Wasserdampf pro h pro kg Metalloxidpartikel liegt.
- 20 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Luft, der mit dem Wasserdampf zugemischt wird, zwischen 0,005 und 0,2 m<sup>3</sup> Luft pro kg Metalloxidpartikel pro Stunde liegt.
- 25 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxidpartikel, nachdem sie am Boden der Kolonne abgezogen wurden, durch mindestens eine weitere Kolonne geführt werden, in der die maximale Temperatur 500°C nicht übersteigt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass in den weiteren Kolonnen die Metalloxidpartikel und der Wasserdampf im Gleich- oder Gegenstrom geführt werden.
- 30 10. Verfahren nach den Ansprüchen 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass, die zweite und nachfolgende

Kolonnen eine Temperaturdifferenz  $T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}$  zwischen dem unteren und dem oberen Teil der Kolonnen mindestens  $5^{\circ}\text{C}$  beträgt.

## **Reinigung feinverteilter, pyrogen hergestellter Metalloxidpartikel**

### **Zusammenfassung**

Verfahren zur Entfernung von anhaftenden

- 5 Halogenidverbindungen an feinverteilten Metalloxidpartikeln  
mittels Wasserdampf, wobei
  - die Metalloxidpartikel im oberen Teil einer aufrecht  
stehenden Kolonne aufgegeben werden und durch Schwerkraft  
abwärts wandern,
- 10
  - der Wasserdampf, am unteren Ende der Kolonne  
aufgegeben wird, die Metalloxidpartikel und Wasserdampf im  
Gegenstrom geführt werden,
  - die von Halogenidresten befreiten Metalloxidpartikel  
am Boden der Kolonne abgezogen werden,
- 15
  - Wasserdampf und Halogenidreste am Kopf der Kolonne  
abgezogen werden, wobei
- 20
  - die Kolonne so beheizt wird, dass die Temperaturdifferenz  
 $T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}$  zwischen dem unteren und dem oberen Teil der  
Kolonne mindestens  $20^{\circ}\text{C}$  beträgt und in der Kolonne eine  
Temperatur von maximal  $500^{\circ}\text{C}$  herrscht, und
  - die Metalloxidpartikel eine Verweilzeit in der Kolonne  
von 1 s bis 5 min haben.

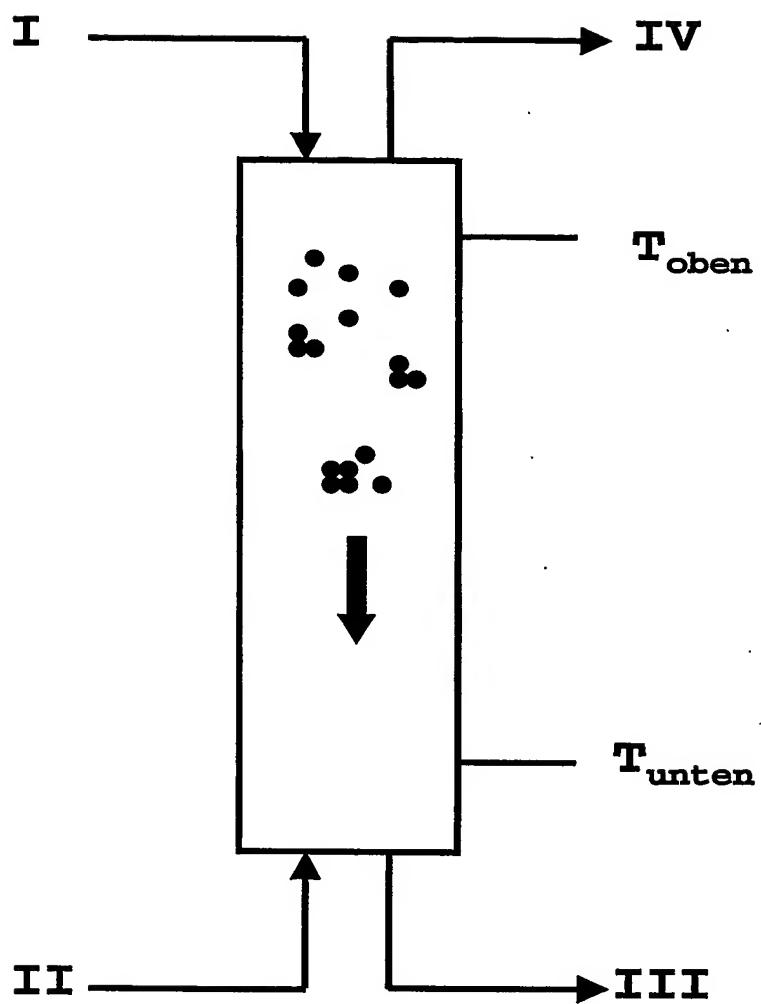


Fig. 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**